

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000683

International filing date: 21 March 2005 (21.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR  
Number: 04 03036  
Filing date: 24 March 2004 (24.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 06 June 2005 (06.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 25 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



0.15  $\pm$  TTC/mg

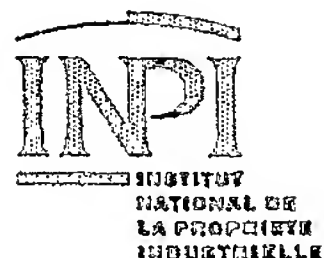
Nº 11354\*04

BR1

BB 540 @ W / 030103

**Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page**



BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉREQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2

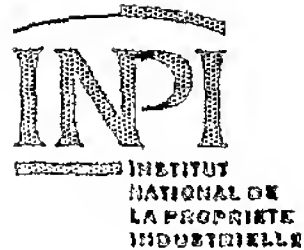
BR2

REMISE DES PIÈCES	24 MARS 2004	Réservé à l'INPI
DATE	75 INPI PARIS 34 SP	
LIEU	0403036	
N° D'ENREGISTREMENT		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W / 191203

<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		CABINET PLASSERAUD
Nationalité		française
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	65 / 67 rue de la Victoire
	Code postal et ville	75 010 PARIS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01 40 16 70 00
N° de télécopie (facultatif)		01 42 80 01 59
Adresse électronique (facultatif)		
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat		<input checked="" type="checkbox"/>
ou établissement différé		<input type="checkbox"/>
		Choix à faire obligatoirement au dépôt (cf. Notice explicative Rubrique 8)
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> Laurence VERCAEMER (CPI N° 00-0410)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*04

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Page suite N° 1.../1...



REMISE DES PIÈCES  
DATE 75 INPI PARIS 34 SP  
LIEU 0403036  
N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 829 © W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BFF 030402 - CDo/EBg	
1 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE	Pays ou organisation		
	Date		N°
	Pays ou organisation		
	Date		N°
3 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement Public, Scientifique et Technologique	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	3, rue Michel Ange	
	Code postal et ville	75 017 PARIS CEDEX 16	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	

Laurence VERCAEMER  
(CPI N° 00-0410)

*[Signature]*

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI

MATERIAU OXYDE ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE LE  
COMPRENANT

L'invention concerne un nouveau matériau oxyde.  
5 L'invention concerne aussi une électrode comprenant un  
tel matériau. L'invention concerne enfin un dispositif de  
production d'énergie électrique de type pile à  
combustible comprenant au moins une cellule  
électrochimique comprenant une cathode qui est une telle  
10 électrode.

Une pile, ou batterie secondaire telle que cellule  
électrochimique, convertit de l'énergie chimique en  
énergie électrique. Dans une pile à combustible, de  
l'hydrogène issu par exemple de tout combustible à base  
15 de carbone tel que du gaz, un produit pétrolier à base du  
pétrole, ou du méthanol, est combiné avec de l'oxygène  
puisé dans l'air pour produire de l'électricité, de l'eau  
et de la chaleur au moyen d'une réaction électrochimique.  
Le cœur de la pile à combustible se compose d'une anode,  
20 d'une cathode, et d'un électrolyte qui est solide et à  
base de céramique. Les ions d'oxygène circulent à travers  
l'électrolyte et le courant électrique de la cathode vers  
l'anode.

Les SOFC, acronyme de « Solid Oxid Fuel Cell » en  
25 anglais pour « pile à oxyde solide », sont des piles à  
combustible fonctionnant le plus souvent à haute  
température, de l'ordre de 650 à 1000°C. Elles peuvent  
êtres utilisées dans des systèmes d'alimentation  
stationnaires de grande puissance (250 kW) et de faible  
30 puissance (de 1 à 50 kW). Elles sont potentiellement  
intéressantes par leur rendement électrique élevé,



(généralement de l'ordre de 50 à 70%), et par l'utilisation de la chaleur qu'elles produisent.

Les matériaux actuels des SOFC fonctionnent à des températures d'environ 900 à 1000°C. Ils sont explicités ci-après. L'électrolyte solide le plus communément utilisé est la zircone stabilisée à l'yttrium ou YSZ (acronyme de « Yttria Stabilized Zirconia » en anglais). L'anode, qui est notamment le siège de la réaction entre  $H_2$  et les anions  $O^{2-}$  provenant de l'électrolyte, est le plus couramment un cermet (céramique métallique) du type nickel dispersé dans de la zircone stabilisée (YSZ), éventuellement dopé avec du ruthénium Ru. La cathode qui collecte les charges et qui est le siège de la réduction d'oxygène diffusant ensuite à l'état d'anion  $O^{2-}$  à travers l'électrolyte, est le plus couramment à base d'oxyde de structure perovskite tel que le manganite de lanthane dopé au strontium  $(La,Sr)MnO_{3\pm\delta}$ . Enfin des plaques bipolaires, ou interconnecteurs, sont présentes, en général au nombre de deux, et ont pour rôle de collecter les charges à l'anode et à la cathode, et de séparer les deux gaz, combustible ( $H_2$ ) et comburant ( $O_2$ ).

Or le fonctionnement de la pile à une température aussi élevée entraîne de nombreux problèmes, notamment le coût des interconnecteurs et les tenues chimique et surtout mécanique des matériaux en température. C'est pourquoi il a été envisagé de diminuer la température de fonctionnement de la pile autour de 600 - 800°C, ce qui permettrait d'utiliser comme interconnecteurs de l'inconel® (alliage résistant à la chaleur à base de Ni, Cr et Fe) ou des aciers inoxydables. L'électrolyte qui a été envisagé pour remplacer l'YSZ est la cérine dopée à



l'oxyde de gadolinium,  $\text{CeO}_2 : \text{Gd}_2\text{O}_3 (\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})$  de structure fluorine, ou la perovskite  $\text{LaGaO}_3$  substituée  $(\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85})$ . L'anode pourrait être à base de chromite de vanadium. Quant à la cathode, divers  
5 matériaux ont été étudiés dont les perovskites de type  $\text{ABO}_3$ , et en particulier  $\text{LaMnO}_3$  dopé pour une question de bonne tenue mécanique, déficitaires ou non sur le site A, et surtout les perovskites déficitaires en oxygène  $\text{ABO}_{3-\delta}$  telle que  $(\text{La},\text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ . Il reste qu'il n'existe pas à  
10 l'heure actuelle de matériau permettant d'utiliser la cathode avec à la fois une bonne conductivité électronique et une bonne conductivité ionique, ainsi qu'une bonne stabilité thermique, et un rendement suffisant au point de vue industriel.

15 C'est pour résoudre ces problèmes de l'art antérieur qu'un autre type de matériau oxyde devait être trouvé. C'est ce que réalise le matériau selon l'invention.

---

20 Le matériau selon l'invention est un matériau oxyde de formule générale suivante :

(1)  $\text{A}_{2-x}\text{A}'_x\text{A}''_y\text{M}_{1-z}\text{M}'_z\text{O}_{4+\delta}$ , où :

A est un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

25 A' est au moins un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

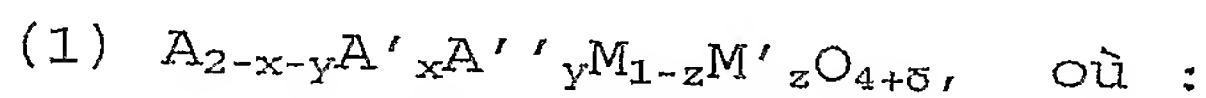
A'' est une lacune cationique, c'est-à-dire une vacance de cations A et/ou A',

30 M est un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

l'oxyde de gadolinium,  $\text{CeO}_2 : \text{Gd}_2\text{O}_3 (\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95})$  de structure fluorine, ou la perovskite  $\text{LaGaO}_3$  substituée ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ ). L'anode pourrait être à base de chromite de vanadium. Quant à la cathode, divers matériaux ont été étudiés dont les perovskites de type  $\text{ABO}_3$ , et en particulier  $\text{LaMnO}_3$  dopé pour une question de bonne tenue mécanique, déficitaires ou non sur le site A, et surtout les perovskites déficitaires en oxygène  $\text{ABO}_{3-\delta}$  telle que  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CoO}_{3-\delta}$ . Il reste qu'il n'existe pas à l'heure actuelle de matériau permettant d'utiliser la cathode avec à la fois une bonne conductivité électronique et une bonne conductivité ionique, ainsi qu'une bonne stabilité thermique, et un rendement suffisant au point de vue industriel.

C'est pour résoudre ces problèmes de l'art antérieur qu'un autre type de matériau oxyde devait être trouvé. C'est ce que réalise le matériau selon l'invention.

Le matériau selon l'invention est un matériau oxyde de formule générale suivante :



A est un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

A' est au moins un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

A'' est une lacune cationique, c'est-à-dire une vacance de cations A et/ou A',

M est un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

M' est au moins un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

ledit matériau étant tel que

$0 < y < 0,30$ , de préférence  $0 < y \leq 0,20$  ;

5  $0 < \delta < 0,25$ , de préférence  $0 < \delta < 0,10$  ;

$0 \leq x \leq 2$  ; et

$0 \leq z \leq 1$ .

10 La formule précédente englobe donc le cas où x est égal à 0 ou à 2, c'est-à-dire le cas de la présence d'un seul cation métallique, et aussi, indépendamment ou non du cas précédent, le cas où z est égal à 0 ou à 1, c'est-à-dire le cas de la présence d'un seul métal.

15 A' peut représenter plusieurs cations métalliques, et M' peut aussi, indépendamment, représenter plusieurs métaux ; l'homme du métier sait réécrire la formule (1) en fonction du nombre de composants.

20 La présence d'un coefficient  $\delta$  de surstœchiométrie en oxygène de valeur strictement supérieure à 0 contribue avantageusement à la conductivité ionique du matériau.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, M et M' sont de valence mixte, c'est-à-dire qu'avantageusement de tels métaux contribuent à la conductivité électronique du matériau.

25 Avantageusement, de tels matériaux selon l'invention présentent une bonne stabilité thermique en composition. Ceci a été montré par mesure ATG (analyse thermogravimétrique sous air), et vérifié par diffraction des rayons X en température, sur deux matériaux selon 30 l'invention qui sont  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$ . En effet, la mesure du coefficient  $\delta$  de sur-stœchiométrie en

oxygène par rapport à la température, sur une plage allant de la température ambiante, soit environ 20°C, à 1000°C, ne montre pas d'accident et vérifie que la perte de masse est directement et uniquement proportionnelle à la variation de la teneur en oxygène du matériau.

De façon avantageuse, les lacunes A'' sont réparties en distribution statistique. En effet, des clichés de diffraction électronique obtenus par microscopie électronique à transmission du matériau selon l'invention qu'est  $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$  ne permettent de relever aucun allongement ou traînée des principales taches (0,0,1), ce qui révèle un ordre parfait selon l'axe c et l'absence d'intercroissances de type Ruddlesden-Popper au sein des empilements  $\text{A}_2\text{MO}_{4+\delta}$ , confirmant ainsi une telle distribution statistique des lacunes de néodyme.

Par lanthanide, on entend selon l'invention le lanthane La ou un élément du groupe des lanthanides tel que Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ou Lu et Y. Par alcalin, on entend selon l'invention un élément hors l'hydrogène du groupe 1 (version IUPAC) de la classification périodique des éléments. Par alcalino-terreux, on entend selon l'invention un élément du groupe 2 (version IUPAC) de la classification périodique des éléments. Par métal de transition, on entend selon l'invention un élément des groupes 3 à 14 (version IUPAC) de la classification périodique des éléments, dont bien sûr les éléments de la période 4 tel que le titane Ti ou le Gallium Ga, les éléments de la période 5 tel que le zirconium Zr ou l'Etain Sn, et les éléments de la période 6 tel que le Tantale Ta ou le Mercure Hg. De préférence



selon l'invention le métal de transition est un élément de la période 4.

Le matériau selon l'invention se caractérise avantageusement par des mesures très fines de rapport(s)  
5 (A et/ou A') / (M et/ou M') par microsonde de Castaing (ou EPMA acronyme de « Electron Probe Micro Analysis »), qui permettent de mettre en valeur la structure lacunaire en cation dudit matériau.

Dans un mode de réalisation préféré de  
10 l'invention, ledit matériau est tel que :

A et A' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr, le strontium Sr, le calcium Ca, et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd, le strontium Sr et le calcium Ca, de façon  
15 encore plus préférée le néodyme Nd, et tel que :

M et M' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le chrome Cr, le manganèse Mn, le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le cuivre Cu, de préférence le nickel Ni et le cuivre Cu, de façon encore plus préférée  
20 le nickel Ni.

Dans les cas particuliers selon l'invention où x n'est pas égal à 0 ou à 2, et z n'est pas égal à 0 ou à 1, le nombre de cations de type A est d'au moins deux : A et A', et le nombre de cations de type M est d'au moins  
25 deux : M et M'.

Dans un tel cas, de préférence:

A est choisi dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd,

A' est choisi dans le groupe formé par le strontium Sr et le calcium Ca, de façon préférée le calcium Ca,

5 M est choisi dans le groupe formé par le chrome Cr, le manganèse Mn, le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le cuivre Cu, de préférence le nickel Ni, et

M' est choisi dans le groupe formé par le manganèse Mn, le fer Fe, le cuivre Cu ou le cobalt Co, de préférence le cuivre Cu ou le manganèse Mn.

10 Dans un mode de réalisation particulièrement préféré selon l'invention, le matériau a une structure cristallographique de type  $K_2NiF_4$ , comme représenté par exemple dans "Inorganic Crystal Structures", p 30, de B.G. Hyde et S. Anderson, Wiley Interscience Publication  
15 (1988). La structure est ainsi formée de couches d'octaèdres oxygénés  $MO_6$  déplacées les unes par rapport aux autres de  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , des atomes A assurant la cohésion entre les couches et des oxygènes additionnels  $O_i$  pouvant s'insérer entre ces couches dans des sites interstitiels  
20 vacants.

Dans un mode de réalisation préféré, le matériau selon l'invention possède un coefficient d'échange de surface de l'oxygène,  $k$ , supérieur à  $1.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$  à 500 °C et à  $2.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  à 900 °C pour l'oxygène. La  
25 variation dudit coefficient suit une loi d'Arrhénius, ce qui rend aisé le calcul de ce coefficient pour une autre température de la plage de températures qui intéresse l'invention. Cette valeur est généralement difficilement atteinte par les matériaux existants utilisés en pile à  
30 combustible.

Dans un mode de réalisation préféré, indépendamment ou non du mode de réalisation précédent, le matériau selon l'invention possède une conductivité électronique  $\sigma_e$  au moins égale à  $70 \text{ S.cm}^{-1}$ , de préférence au moins égale à  $80 \text{ S.cm}^{-1}$ , de façon encore plus préférée supérieure à  $90 \text{ S.cm}^{-1}$ , à  $700^\circ\text{C}$ .

Dans un mode de réalisation préféré, indépendamment ou non du mode de réalisation précédent, le matériau selon l'invention possède un coefficient de diffusion d'oxygène supérieur à  $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ . La variation dudit coefficient suit une loi d'Arrhénius, ce qui rend aisé le calcul de ce coefficient pour une autre température de la plage de températures qui intéresse l'invention. Cette valeur est généralement inatteignable par les matériaux existants utilisés en pile à combustible.

Dans un mode de réalisation préféré, le matériau selon l'invention possède un coefficient d'échange de surface de l'oxygène,  $k$ , supérieur à  $1.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  et à  $2.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  pour l'oxygène, une conductivité électronique  $\sigma_e$  au moins égale à  $70 \text{ S.cm}^{-1}$ , de préférence au moins égale à  $80 \text{ S.cm}^{-1}$ , de façon encore plus préférée supérieure à  $90 \text{ S.cm}^{-1}$ , à  $700^\circ\text{C}$ , et un coefficient de diffusion d'oxygène supérieur à  $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ .

L'invention concerne aussi une électrode comprenant au moins un matériau selon l'invention.

L'invention concerne enfin un dispositif de production d'énergie électrique de type pile à combustible comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant un électrolyte solide, une

anode, et une cathode qui est une électrode selon l'invention. Ledit dispositif comprend aussi le plus souvent deux interconnecteurs anodique et cathodique. En dehors de la cathode, toutes les autres pièces dudit  
5 dispositif sont des éléments connus de l'homme du métier.

Avantageusement, le dispositif selon l'invention permet avec l'utilisation de la cathode selon l'invention avec à la fois une bonne conductivité électronique et une bonne conductivité ionique, ainsi qu'une bonne stabilité  
10 thermique, et un rendement suffisant au point de vue industriel.

L'invention concerne enfin tout procédé de mise en oeuvre d'un tel dispositif.

L'invention concerne aussi l'utilisation de  
15 l'électrode selon l'invention en tant qu'électrode de pompe à oxygène servant à la purification de gaz.

Les figures 1 à 3 servent à illustrer l'invention, de manière non limitative, dans des graphes comparatifs.

La figure 1 est un graphe montrant, pour  
20 différents matériaux (un matériau selon l'invention, deux matériaux comparatifs), à différentes températures, la surtension cathodique  $\Delta V$  en mV en fonction de  $j$  (mA/cm<sup>2</sup>).

La figure 2 est un graphe montrant, pour  
25 différents matériaux (deux matériaux selon l'invention, un matériau comparatif), le coefficient de diffusion d'oxygène  $D^*$  (cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) en fonction de  $1000/T$  (K<sup>-1</sup>), où  $T$  est la température.

La figure 3 est un graphe montrant, pour  
30 différents matériaux (un matériau selon l'invention, deux matériaux comparatifs (deux matériaux selon l'invention, un matériau comparatif), le coefficient d'échange de



surface de l'oxygène,  $k$  ( $\text{cm.s}^{-1}$ ), en fonction de  $1000/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ), où  $T$  est la température.

5

### EXEMPLES

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Deux matériaux selon l'invention ont été synthétisés :  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$ , ayant respectivement une valeur de  $y$  égale à 0,05 et 0,10. Ces matériaux sont synthétisés par réaction à l'état solide des oxydes  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  à  $1100^\circ\text{C}$  ou par des voies de chimie douce ou de sol-gel à partir par exemple des nitrates de néodyme et nickel en solution. Leur valeur de sur-stoechiométrie est égale respectivement à  $\delta = 0.15$  et à  $\delta = 0.06$ , déterminé par analyse chimique du  $\text{Ni}^{3+}$  (iodométrie).

---

On mesure à  $700^\circ\text{C}$  leur conductivité électronique  $\sigma_e$  égale respectivement à  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  et  $80 \text{ S.cm}^{-1}$ , leur coefficient d'échange de surface pour l'oxygène  $k$  à  $9.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  et à  $4,5.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  respectivement à  $500^\circ\text{C}$  et à  $900^\circ\text{C}$ , et un coefficient de diffusion de l'oxygène respectivement à  $4,8.10^{-8}$  et  $5,2.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  respectivement à  $500^\circ\text{C}$  et à  $900^\circ\text{C}$ . Le pourcentage de cations  $\text{Ni}^{3+}$  à  $700^\circ\text{C}$ , déterminé par ATG (analyse thermogravimétrique sous air), est égal respectivement à 35% et à 28%. La variation de stoechiométrie en oxygène dans ce domaine de température, auquel appartient la température de fonctionnement d'une pile à combustible, est faible et n'a pas d'influence sur le coefficient de

dilatation thermique qui reste constant et égal à  $12.7.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Les propriétés électrochimiques de ces deux matériaux selon l'invention ont été évaluées dans un montage à trois électrodes dans une demi-pile du type matériau d'électrode /YSZ/ matériau d'électrode, où la contre électrode et l'électrode de travail sont symétriques, déposées par peinture sur l'électrolyte et recuites à  $1100^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures. L'électrode de référence en platine est placée loin des deux autres électrodes. Le comportement de ce matériau a été analysé dans des conditions proches de celles d'une pile SOFC, c'est-à-dire sous courant et dans une gamme de température de  $500$  à  $800^{\circ}\text{C}$ . Les surtensions cathodiques mesurées doivent être les plus faibles possibles. Il apparaît, ce qui n'est pas surprenant, qu'elles diminuent fortement avec la température.

La figure 1 est un graphe montrant, pour différents matériaux (un matériau selon l'invention, deux matériaux comparatifs), à différentes températures, la surtension cathodique  $\Delta V$  en mV en fonction de  $j$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

La surtension cathodique du matériau selon l'invention de composition particulière  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$  a été alors comparée aux surtensions cathodiques de matériaux traditionnels (LSM)  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ , et LSF ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{FeO}_3$ ), à partir de données issues de la littérature (M. Krumpelt et al, Proceedings European SOFC Forum (Lucerne 2002), Ed. J. Huilsmans, vol. 1, p.215. La figure 1 présente des courbes indiquant, pour les matériaux testés, à diverses températures, la surtension cathodique en mV en fonction de la densité de courant  $j$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) passant à travers de

la cellule. On y voit que de façon très avantageuse les performances du matériau selon l'invention  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$  sont meilleures que celles de ces matériaux utilisés.

La figure 2 est un graphe montrant, pour  
5 différents matériaux (deux matériaux selon l'invention, un matériau comparatif), le coefficient de diffusion d'oxygène  $D^*$  ( $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$ ) en fonction de  $1000/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ), où  $T$  est la température. Chaque courbe est une droite. Les deux matériaux selon l'invention sont  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$  et  
10  $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$ . Le matériau comparatif est  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , c'est-à-dire un matériau avec une sur stœchiométrie en oxygène mais sans lacune cationique. On voit que dans la plage de températures intéressante pour l'invention, les matériaux selon l'invention ont généralement, à l'erreur de mesure  
15 près, un coefficient  $D^*$  plus élevé, et donc plus intéressant. La figure 2 représente aussi la droite indiquant le  $D^*$  minimum, ou  $D^*_{\text{min}}$ , selon l'invention.

La figure 3 est un graphe montrant, pour  
~~différents matériaux (deux matériaux selon l'invention,~~  
20 un matériau comparatif), le coefficient d'échange de surface de l'oxygène,  $k$  ( $\text{cm}.\text{s}^{-1}$ ) en fonction de  $1000/T$  ( $\text{K}^{-1}$ ), où  $T$  est la température. Chaque courbe est une droite. Les deux matériaux selon l'invention sont  $\text{Nd}_{1,95}\text{NiO}_{4+\delta}$  et  $\text{Nd}_{1,90}\text{NiO}_{4+\delta}$ . Le matériau comparatif est  
25  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ , c'est-à-dire un matériau avec une sur stœchiométrie en oxygène mais sans lacune cationique. On voit que dans la plage de températures intéressante pour l'invention, les matériaux selon l'invention ont un coefficient  $k$  plus élevé, et donc plus intéressant. La  
30 figure 3 représente aussi la droite indiquant le  $D^*$  minimum, ou  $D^*_{\text{min}}$ , selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Matériau oxyde de formule générale suivante :

5 (1)  $A_{2-x}A'_xA''_yM_{1-z}M'_zO_{4+\delta}$ , où :

A est un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

10 A' est au moins un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

A'' est une lacune cationique, c'est-à-dire une vacance de cations A et/ou A',

15 M est un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

M' est au moins un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

ledit matériau étant tel que

$0 < y < 0,30$ , de préférence  $0 < y \leq 0,20$  ;

20  $0 < \delta < 0,25$ , de préférence  $0 < \delta < 0,10$  ;

$0 \leq x \leq 1$  ; et

$0 \leq z \leq 1$ .

25 2. Matériau oxyde selon la revendication précédente tel que :

30 A et A' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr, le strontium Sr, le calcium Ca, et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd, le strontium Sr et le calcium Ca, de façon encore plus préférée le néodyme Nd, et tel que :



REVENDICATIONS

1. Matériau oxyde de formule générale suivante :

5 (1)  $A_{2-x-y}A'_x A''_y M_{1-z} M'_z O_{4+\delta}$ , où :

A est un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

10 A' est au moins un cation métallique appartenant au groupe formé par les lanthanides et/ou les alcalins et/ou les alcalino-terreux,

A'' est une lacune cationique, c'est-à-dire une vacance de cations A et/ou A',

15 M est un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

M' est au moins un métal appartenant au groupe formé par les métaux des éléments de transition,

ledit matériau étant tel que

20  $0 < y < 0,30$ , de préférence  $0 < y \leq 0,20$  ;  
 $0 < \delta < 0,25$ , de préférence  $0 < \delta < 0,10$  ;  
 $0 \leq x \leq 1$  ; et  
 $0 \leq z \leq 1$ .

25 2. Matériau oxyde selon la revendication précédente tel que :

30 A et A' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr, le strontium Sr, le calcium Ca, et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd, le strontium Sr et le calcium Ca, de façon encore plus préférée le néodyme Nd, et tel que :

M et M' sont indépendamment choisis dans le groupe formé par le chrome Cr, le manganèse Mn, le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le cuivre Cu, de préférence le nickel Ni et le cuivre Cu, de façon encore plus préférée le nickel Ni.

3. Matériau oxyde selon l'une des revendications précédentes tel que :

A est choisi dans le groupe formé par le lanthane La, le praséodyme Pr et le néodyme Nd, de façon préférée le néodyme Nd, et

A' est choisi dans le groupe formé par le strontium Sr et le calcium Ca, de façon préférée le calcium Ca,

et tel que :

M est choisi dans le groupe formé par le chrome Cr, le manganèse Mn, le fer Fe, le cobalt Co, le nickel Ni et le cuivre Cu, de préférence le nickel Ni, et

M' est choisi dans le groupe formé par le manganèse Mn, le fer Fe, le cuivre Cu ou le cobalt Co, de préférence le cuivre Cu ou le manganèse Mn.

4. Matériau selon l'une des revendications précédentes ayant une structure cristallographique de type  $K_2NiF_4$ .

5. Matériau selon l'une des revendications précédentes possédant un coefficient d'échange de surface de l'oxygène, k, supérieur à  $1.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$  à 500 °C et à  $2.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  à 900 °C pour l'oxygène.

6. Matériau selon l'une des revendications précédentes possédant une conductivité électronique  $\sigma_e$  au moins égale à  $70 \text{ S.cm}^{-1}$ , de préférence au moins égale à  $80 \text{ S.cm}^{-1}$ , de façon encore plus préférée supérieure à  $90 \text{ S.cm}^{-1}$ , à  $700^\circ\text{C}$ .

7. Matériau selon l'une des revendications précédentes possédant un coefficient de diffusion d'oxygène supérieur à  $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ .

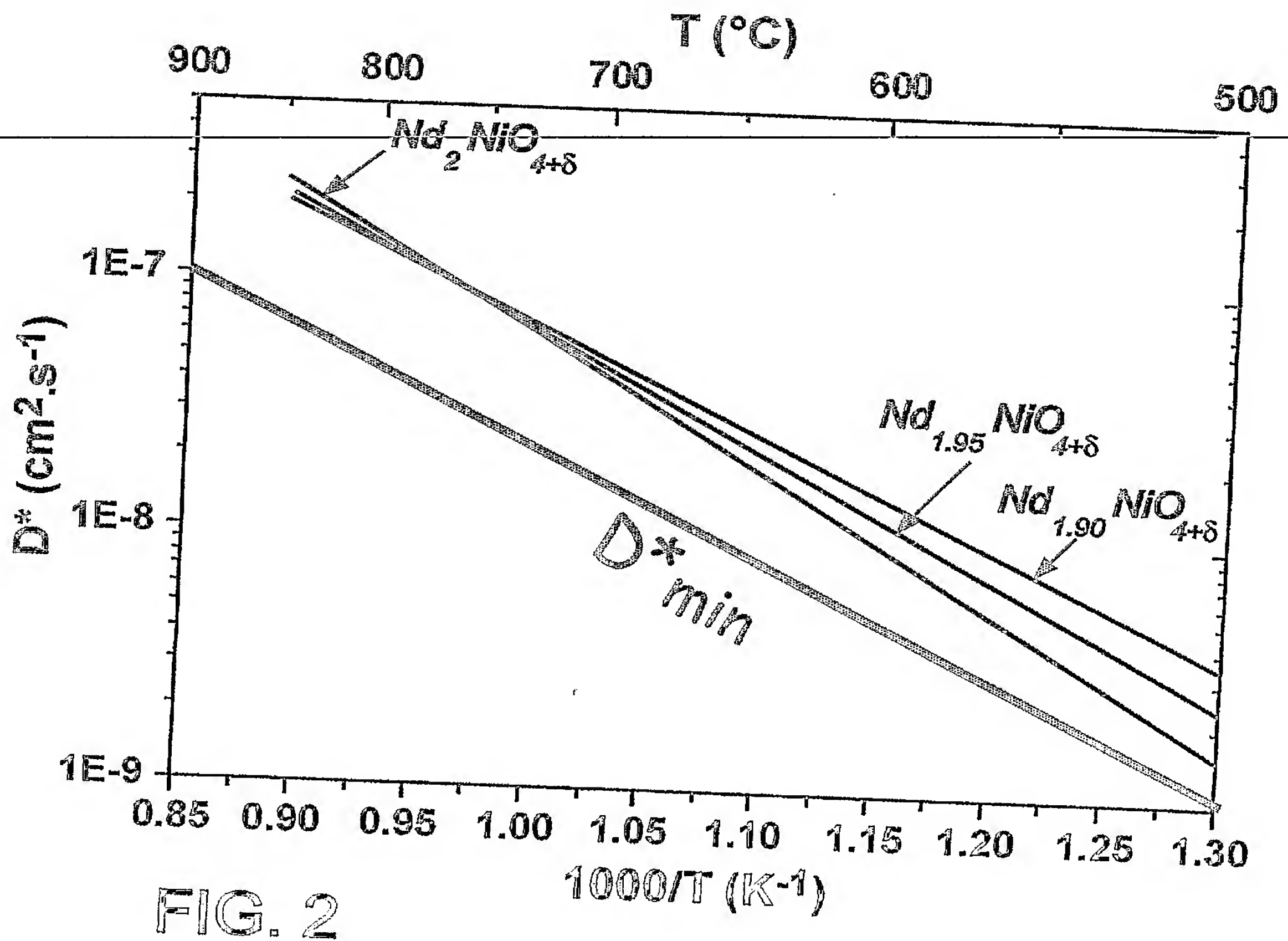
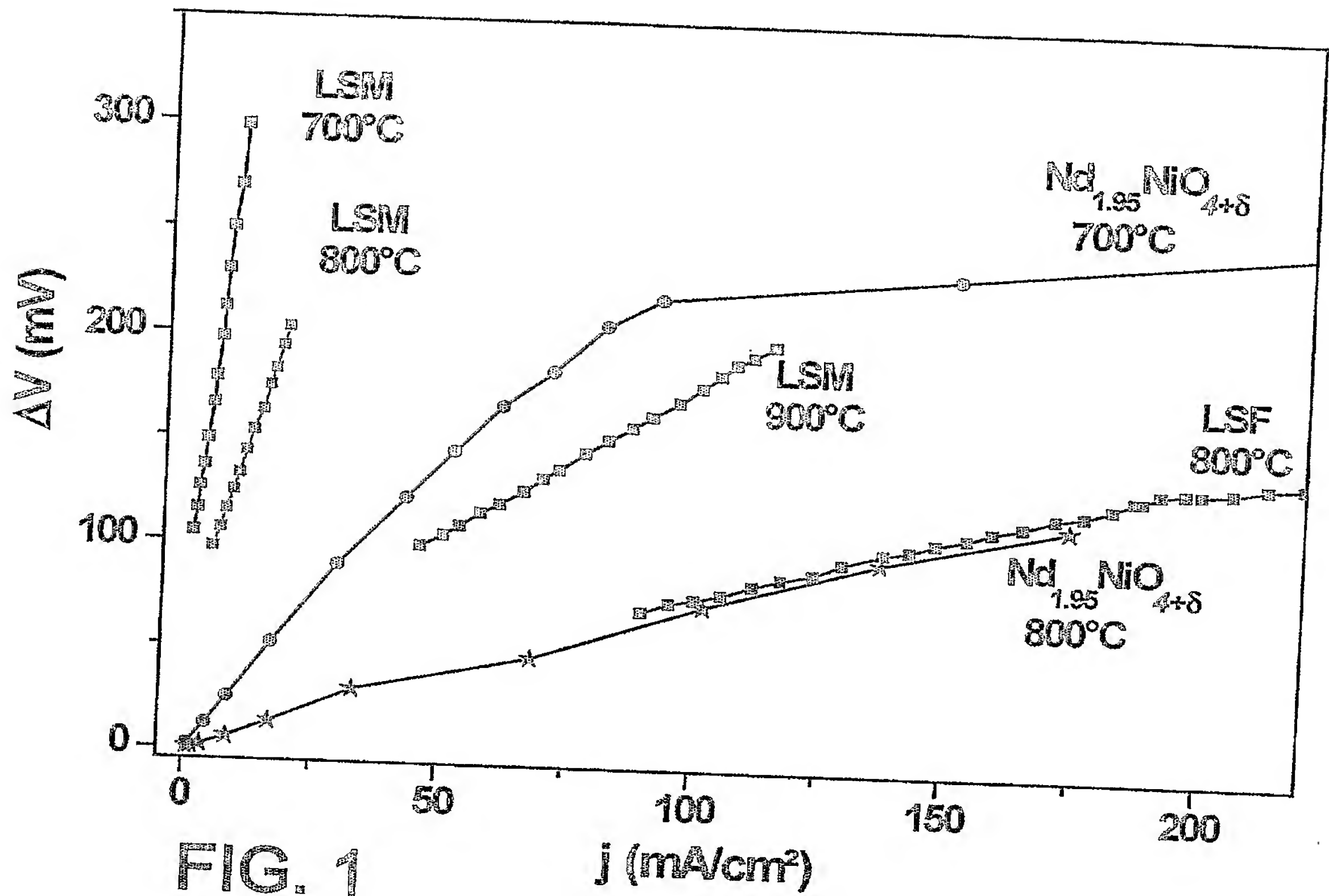
8. Matériau selon l'une des revendications précédentes possédant un coefficient d'échange de surface de l'oxygène,  $k$ , supérieur à  $1.10^{-8} \text{ cm.s}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  et à  $2.10^{-6} \text{ cm.s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  pour l'oxygène, une conductivité électronique  $\sigma_e$  au moins égale à  $70 \text{ S.cm}^{-1}$ , de préférence au moins égale à  $80 \text{ S.cm}^{-1}$ , de façon encore plus préférée supérieure à  $90 \text{ S.cm}^{-1}$ , à  $700^\circ\text{C}$ , et un coefficient de diffusion d'oxygène supérieur à  $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $500^\circ\text{C}$  et  $1.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$ .

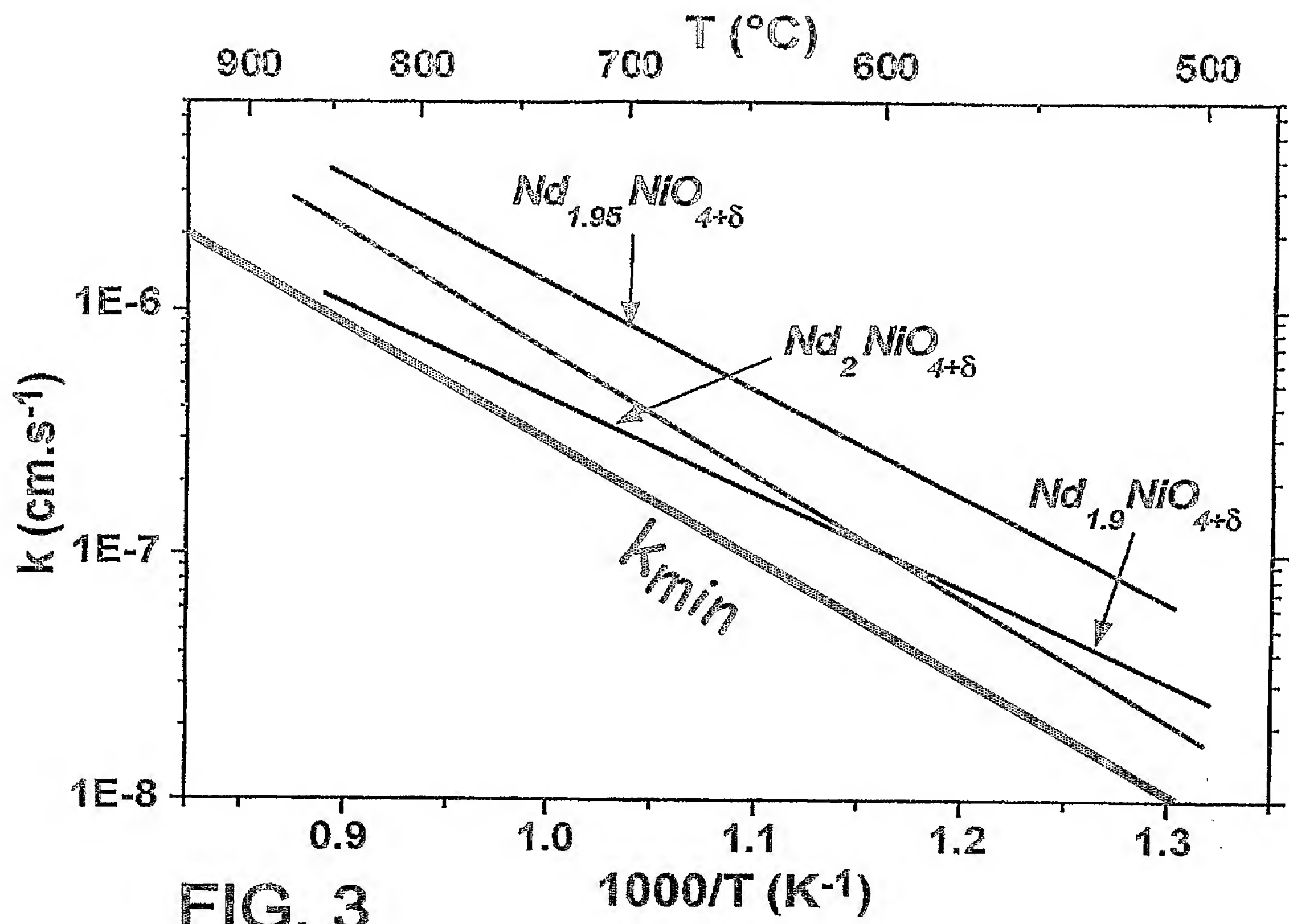
9. Electrode comprenant au moins un matériau selon l'une des revendications précédentes.

10. Dispositif de production d'énergie électrique de type pile à combustible comprenant au moins une cellule électrochimique comprenant un électrolyte solide, une anode, et une cathode qui est une électrode selon la revendication précédente.

11. Utilisation d'une électrode selon la revendication 9 en tant qu'électrode de pompe à oxygène servant à la purification de gaz.









26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

☎ 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire



DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BFF 030402 - CDo/EBq
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0403036
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
MATERIAU OXYDE ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE LE COMPRENANT.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
ELECTRICITE DE FRANCE Service National		
et		
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		STEVENS
Prénoms		Philippe
Adresse	Rue	Briegerstrasse 12A
	Code postal et ville	71611319 Karlsruhe -ALLEMAGNE-
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		BOEHM
Prénoms		Emmanuelle
Adresse	Rue	3, impasse des Biches
	Code postal et ville	31311610 St Aubin de Médoc
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		BASSAT
Prénoms		Jean-Marc
Adresse	Rue	22, allée de la Harrie
	Code postal et ville	31316110 Canejan
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Paris, le 24 mars 2004 Laurence VERCAEMER (CPI N° 04-0410)		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

INPI Direct 0 825 83 85 87

0,15 € TTC/min

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2../2..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

INV

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 210103

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BFF 030402 - CDo/EBg
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0403036
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) MATERIAU OXYDE ET ELECTRODE POUR PILE A COMBUSTIBLE LE COMPRENANT.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : ELECTRICITE DE FRANCE Service National et CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		MAUVY
Prénoms		Fabrice
Adresse	Rue	2, allée des Pinsons
	Code postal et ville	31316110 Canejan
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		GRENIER
Prénoms		Jean-Claude
Adresse	Rue	225, Impasse des Pins
	Code postal et ville	31311410 Cadaujac
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	111111
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)  Paris, le 24 mars 2004 Laurence VERCAEMER (CPI N° 04-0410)		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



A single horizontal line spanning the width of the page.

Two horizontal lines spanning the width of the page, likely representing a footer or a table border.